OBAICHING PAJ 폐인지 I / 스

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-309753

(43)Date of publication of application: 07.11.2000

(51)Int.Cl.

CO9D183/06 CO9D183/02 HO1L 21/312 HO1L 21/768

(21)Application number: 11-118951

(71)Applicant: JSR CORP

(22)Date of filing:

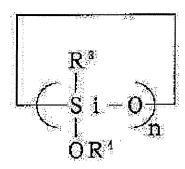
27.04.1999

(72)Inventor: NISHIKAWA MICHINORI

SUGITA HIKARI YAMADA KINJI GOTO KOHEI

(54) COMPOSITION FOR FORMING FILM AND MATERIAL FOR FORMING INSULATION FILM (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition capable of forming a coating film excellent in resistances to oxygen plasma and cracks and in dielectric properties by incorporating (A) a hydrolyzate of an alkoxy silane and (B) a hydrolyzate of a silane compound comprising an alkoxycyclosilane and a silane polymer and/or the condensates of ingredients A and B into the same. SOLUTION: This composition contains (A) a hydrolyzate of a compound of the formula: R1aSi(OR2)4-a and (B) a hydrolyzate of a silane compound comprising a compound of the formula and a polymer having repeating units of the formula: -Si(OR5)2-b(R6)bO- and/or the condensates of ingredients A and B. In the formulas, R1 to R6 are each a monovalent organic group; a is 0-2; b is 0-1; and n is 3-10, These hydrolyzates and/or condensates form a two-dimensional or threedimensional structure, forming a high-mol.-wt. polyorganosiloxane. When applied to a substrate (e.g. a silicone wafer) and subjected to thermal



polycondensation, the composition, containing the polyorganosiloxane, forms a glassy or macromolecular film excellent in adbesiveness.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] [Date of final disposal for application] [Patent number] [Date of registration] [Number of appeal against examiner's decision of rejection] [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] [Date of extinction of right]

(19)日本国特許 (J.P) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号。 特開2000~309753 (P2000-309753A)

(43)公開日 平成12年11月7日(2000:11.7)

FI元等企業的 CO 9 D 183/06 183/02 A TO THE RESERVE OF THE PROPERTY OF THE HO1L 21/312 ulia di Pala di Nationa di Pala 21/768

元7年(多考) C 0 9 D 183/06 4J038 183/02 5 F 0 3 3 H01L 21/312 C 5F058 21/90

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平11-118951

图图图 网络亚州伊斯州州州

(22)出廊日 平成11年4月27日(1999.4.27)

和解解各制程序。2017年1月20日 1117年1日 2018年1日 1117日 117日 11

安全连续是自然强制。由他这个时间更多许可以的特别。

图的的,是是在1999年的中的中国中国的1995年的第三人称单位

多的接触。1884年1月1日中華的民族共產民國和大學会會 A BOOK OF BELLEVIEW SHOWS SHOW

[文章] "杨涛"。

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 西川 通則

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内

(72)発明者。杉田、光

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内

(74)代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物および絶縁膜形成用材料

A-LASSA CHARAGERT SER LICENTE **安全国际的一种企图,但是一个工程的企图中等**

草口水道是含含:亚洲。 (67): **L要的**是在公司 【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜をして適。 当な、酸素プラズマ耐性を有し、しかもクラックが生じ 難く、誘電率特性などに優れた膜形成用組成物を提供す ること。

【解決手段】 R ... S i (OR) ... (R および R は1価の有機基を示し、aは1~2の整数を表す) で表される化合物: ならびに (B) (B-1) 下記 (化 1) (R およびR は1価の有機基を示し、nは3~ 10の整数を表す)。で表される化合物および/または $(B + 2) - Si (OR^5) \rightarrow (R^5) \rightarrow O-(R^5)$ およびR。は1価の有機基を示し、bは0~1の整数を 表す) の繰り返し単位を有するポリマーからなる化合物 の、加水分解物および/または縮合物を含有する膜形成 用組成物。 这种"特别"的特别。"这是这个事情的是重要

2004年,李锋最初中華時二十四年至年 LET CONTRACTOR OF STREET

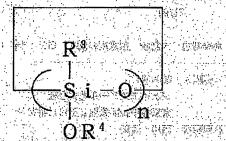
【化1】

HEROTE HEROTE HEROTER **建立运动或为邮车的加速工程设施** Laketinolisi Ibabi to quer an allement it is a (使推)如果有限(2) **建设设计划**设计设计 it the document

THE CARLEST WAS A WILLIAM OF THE PARTY OF THE 【特許請求の範囲】

【請求項注】 - (A) 下記一般式 (1) で表される化合物、

【化1】阿罗克尔亚。



(R およびR は同一でも異なっていてもよく、それ ぞれ1価の有機基を示し、nは3~10の整数を表 20 す。)および/または (B 2) 下記一般式 (3) で 表される繰り返し単位を有分るポリマー

- S i (O R) ₂ (R) , O (3) (3) (R および R は同一でも異なっていてもよく、それ

【請求項2】 (A) 成分(完全加水分解縮合物換算) 100重量部に対して、(B) 成分が1~80重量部である請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 「請求項1記載の組成物からなることを特徴とする絶縁膜形成用材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】、本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として適当な、良好な酸素プラズマ耐性を有し、しかもクラックが生じ難く、誘電率特性などに優れた膜形成用組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスにより形成されたシリカ(SiOi)膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spinon on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになっている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるオルガンポリシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体 50

素子などのさらなる高集積化や多層化に伴いてより優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率でかつクラック耐性に優れる層間絶縁膜材料が求められるようになっている。

【0003】そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料を心でやより低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。

【0004】また、W096/00758号公報には、 多層配線基板の層間絶縁膜の形成に使用される、アルコキシシラン類、シラン以外の金属アルコキシドおよび有機溶媒などからなる、厚膜塗布が可能で、かつ耐酸素プラズマアッシング性に優れるシリカ系塗布型絶縁膜形成用材料が開示されている。

【0005】さらに、特開平3-20377号公報には、電子部品などの表面平坦化、層間絶縁などに有用な酸化物被膜形成用塗布液が開示されている。この酸化物被膜形成用塗布液は、ゲル状物の発生のない均一な塗布液を提供し、また、この塗布液を用いることにより、高温での硬化、酸素プラズマによる処理を行った場合であっても、クラックのない良好な酸化物被膜を得ることを目的としている。そして、その構成は、所定のシラン化合物と、同じく所定のキレート化合物とを有機溶媒の存在化で加水分解し、重合して得られる酸化物被膜形成用塗布液である。

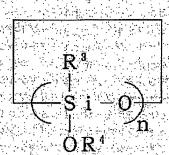
【00068】しかし、上記のようにシラン化合物にチタンやシルコニウムなどの金属キャート化合物を組み合せた場合、酸素プラズマ耐性、さらに誘電率、クラック耐性などをバランスよく有するものではない。 【00077】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しく40 は、半導体素子などにおける層間絶縁膜として適当な、酸素プラズマ耐性を有し、しかもグラックが生じ難く、誘電率特性などに優れた膜形成用組成物を提供することを自的とする。

【C 0.0 8】本発明は、(A) 下記二般式(i) で表される化合物(以下「(A) 成分」ともいう)、 R', Si(OR') (- ・・・(1)

(R およびR は同一でも異なっていてもよく、1価の有機基を示し、aは0~2の整数を表す。) ならびに(B) (B-1) 下記一般式 (2) で表される化合物 (以下「(B-1) 成分」ともいう)

[0009] 【化2】



【0010】 (R およびR は同一でも異なっていて もよく、それぞれ1価の有機基を示し、1は3~10の 整数を表す。) (B-2) 下記一般式 (3) の繰り返し 単位を有するポリマー(以下「、(B-2)成分」ともい う) 🦠

÷Si (OR°) + (R°) • 0-(R。およびR。は同一でも異なっていてもよく、それ ぞれ1価の有機基を示し、bは0~1の整数を表す。)。 合物(以下「加水分解縮合物」ともいう)を含有するこ とを特徴とする膜形成用組成物に関するものである。こ こで、(A) 成分(完全加水分解縮合物換算) 100重 量部に対して、(B) 成分の重量は1~80重量部であ ることが好ましい。

[0011]

【発明の実施の形態】本発明は、膜を形成する成分とし て、(A) 成分および(B) 成分の加水分解・縮合を行 なうことによって、これらの加水分解物および/または その縮合物(加水分解縮合物)が二次元~三次元的な構一 造をとり、高分子量を有するポリオルガノンランが生成 するものである。そして、この生成されたポリオルガノ シランを含有する本発明の組成物を、浸漬またはスピン コート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布 すると、例えば、微細パターン間の溝を充分に埋めるこ とができ、加熱により、有機溶剤の除去と熱縮重合を行 なうと、ガラス質または巨大高分子の膜を形成すること ができる。得られる膜は、密着性が良好で、平坦化に優 れ、クラックの発生がない、厚膜の絶縁体を形成するこ

【0012】ここで、止記加水分解物とは、止記(A) ~ (B) 成分に含まれるR O-, R O-おエびR。 O-基すべてが加水分解されている必要はなく、例え ば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加 水分解されているもの。あるいは、これらの混合物であ ってもよい。また、上記縮合物は、(A)~(B)成分 の加水分解物のシラノール基が縮合してSi一〇一Si 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール 基がすべて縮合している必要はなく。僅かな十部のシラ

のの混合物などをも包含した概念である。

【0013】以下、本発明に用いられる(A)成分、

(B) 成分などについて説明し、次いで、本発明の組成 物の調製方法について詳述する。

【0014】—(A) 成分

上記一般式(1)において、1価の有機基としては、ア ルキル基、アリール基、アリル基。グリンジル基などを 挙げることができる。ここで、アルキル基としては、メ チル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げら 10.れ、好ましくは炭素数1~5であり、これらのアルキル 基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子が フッ素原子などに置換されていてもよい。一般式 (1) においてアリール基としては、フェニル基、ナフチル 基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェ ニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを、 挙げることができる。

【0015】一般式(1)で表される化合物の具体例と しては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラ ン、テトラーnープロポキシンラン、テトラー1som からなるシラン化合物の、加水分解物および/または縮。20、プロポキシンラン、テトラーカープトキシラン、テトラ ーs.e.cーブトキシシラン、テトラーtextープトキ シシラン、テトラフェノキンシラン、メチルトリメトキ シシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーロー ープロポキシシラン、メチルトリー i s o ープロポキシ シラン、メチルトリーローブトキシシラン、メチルトリ ーsecープトキシシラン、メチルトリーtertープ トキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルト リメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチル トリーロープロポキシシラン、エチルトリーisoープ 。ロポキンシラン。エチルトリーカープトキンシラン。エ。 チルトリーs,e c ープトキシンラン、エチルトリー t e エナープトキシンラン、エチルトリフェノキシンラン、 ビニルトリストキシンラン、ビニルトリエトキシンラ ン、ビニルトリーロープロポキシンラン、ビニルトリー isoープロポキシシラン、ビニルトリーカープトキシ ンラン、ビニルトリーsecーブトキシシラン、ビニル トリー tre-r. tープトキンシラン、ビニルトリフェノキ シシラン、ロープロピルトリメトキシシラン、コープロ ピルトリエトキシンラン。カープロピルトリー五一プロ ポキンシラン、ロープロピルトリー180一プロポキシ シラン、カープロピルトリーカープトキシンラン、カー プロピルトリーsecーブトキシンラン、nープロピル トリーtertーブトキシシランニカープロピルトリフ エノキシンラン、iープロピルトリメトキシンラン、i ープロピルトリエトキシシラン、コープロピルトリーロ ープロポキシシラン、i – プロピルトリー i s.o. – プロ ポキンシラン。ユープロピルトリーロープトキシシラ ン、iープロピルトリー s e cープトキシシラン、i・ プロピルトリーtertーブトキシンラン、iープロピ ノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているも、50%ルトリスェノキシンラン、カープチルトリメトキシンラ

ン、ロープチルトリエトキシシラン、ロープチルトリー nープロポキンシラン、nープチルトリー1 soープロ ポキシンラン、ロープチルトリーカープトキシンラン nープチルトリーsecープトキンシラン、nープチル トリーtertーブトキシシラン製造ープチルトリフェ ノキンシランでる電池一プチルトリタネキシンラシ、第 ecープチルーエートリエトキシンラン、secープチ ルートリーカープロポキシシラン。secープテルート リーマッカープロポキシンラン、secープチルートリミ - カープトキシシラン、s e c - プチルードリー s e c - 10 - 3 e c - プチルージ- s e c - プトキシシラン、ジ ープトキシシラン、secープチルードリーterfall ブトキシシラン、secープチルードリフェクキシンラ ン、モープチルトリメトキシシラン、モープチルトリエ トキシシラン、モープチルトリーカープロポキシシラ ン。 モープチルトリー 1 80 ープロポキシシラン。 モー ブチルトリーローブトキシシラン、ホープチルトリーs e cープトキシシラン、エープチルトリー tettープ トキシンラン、モデブチルトリフェスキシンラン、ウエ ニルトリメトキシンラン、フェニルトリエトキシンラ。 ン、フェニルトリーカープロポキシシラン、フェニルト 20 リー・isoープロポキシシラン、フェニルトリーカーブ トキシンラン、フェニルトリーsecーブトキシンラ ン、フェニルトリーも音楽も一プトキシシラン、フェニ ルトリフェッキシシラン、ジメチルジメトキシシラン ジメチルジエトキシシラン、ジメチルージーカープロポ キシンラン、ジメチルージーiso-プロポキシシラ ン、ジメチルージーロープトキシシラン、ジメチルージ - s.e.c ープトキシンラン、ジメチルージーt.e.r.t.ー プトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジェチ ルジメトキンシラン、ジエチルジエトキシンラン、ジエ 30 ロプロビルトリストキシンラジ。赤字下ガラロロプロピ チルージーカープロポキシシラン、ジエチルージー・18 0ープロポキシシラン、ジェチルージーnープトキンシー ラン、ジエチルージーsecーブトキンシラン、ジエチ ルージーtertープトキシシラン、ジエチルジフェノ キシシラン、ジーカープロピルジメトキシシラン、ジー nープロピルジェトキシシラン、ジーnープロピルージ - 1 ープロポキシシラン、ジーnープロピルージー1 s 0ープロポキンシラン、ジーカープロピルージーカーブ トキシンラン、ジーnープロセルージーsecープトキ ンンラン、シーnープロピルージーtertープトキシ 40/ ンラン、ジーロープロピルージーフェクキシシラン、ジ ー1 8.6 ープロピルジメトキシシラン、ジー1 8.6 ープ ロピルジエトキシシラン、ジーisoープロピルージー nープロポキシシラン、ジーiso-プロピルージーi s oープロポキンシラン、ジーisoープロピルージー。 nープトキンシラン、ジーisoープロピルージーse cープトキシンラン。ジーisoープロピルージーte ェモーブトキシシラン、ジー180一プロピルージーフ ェノキシシラン、ジーnニブチルジメトキシシラン、ジ -nープチルジェトキシシラン、ジーnープチルージー 50

nープロポキシンラン、ジーnーブチルージーiso プロポキシシラン、ジーnーブチルージーnーブトキシ シラン、ジーnーブチルージーsecーブトキシシラ ン、ジーnープチルージーtertーブトキシシラン、 ジーカーブチルージーフェノキシシラン、ジーsec-ブチルジメトキシンラン、ジーsec-ブチルジェトキ シシラン、ジーsecーブチルージーnープロポキシシ ラン、ジーsecープチルージーisoープロポキシシ ラン、ジーsec ブチルージーnーブトキシシラン、 ーsecーブチルージーteェtーブトキシシラン、ジ ーsecープチルージーフェワキシシラシ、ジーter tープチルジメトキンシラン、ジーtertープチルジ エトキシシラン、ジーtertープチルージーnギプロ ポキシシラン、ジーtertープチルージー150ープ ロポキシシラン、ジーtertーブチルージーnープト キシンラン、ジーtertープチルージーsecープト キシンラン、ジー t e r tープチルージー t e r t ープ トキシンラシ、ジーtre ritープチルージーフェンキシ ジラン、ジフェニルジヌネキシンテン、ジフェニルージ ーエトキンシラン、ジフェニルージーカープロポキンシ ラン、ジフェニルージー156ープロポキシンランチジ フェニルージーカープトキシンラン・ジフェニルージー secーブルキシンラン(ジフェニルージーtertー プトキシンラン、ジフェニルジフェノキシンラン、ジビ ニルトリメトキシシラン、ソーアミノプロピルトリメト キシシラン、ッーアミノプロセルトリエトキシンラン。 y ニグリシドキシブロモルトリメトキンシラン、y ニグ リンドキシプロピルトリエトキシシラン、ツートリプロ ルトリエトキシンランなどを挙げることができる。 【0.01.6】好まルスは、テトラメトキンシラン、テト ラエトキンシラン、テドラー省ープロポキシンラン、テ トラー1 5 0 一プロポキシシラン、テトラフェノキシシ ラン・メチルトリメトキシンラン、メチルトリエトキシ シラン、メデルトリーカープロポキシシラン、メデルト リーis oープロポキンシラン、エチルドリストキシシ ラジ、エチルトリエトキンシラン、セニルトリメトキシ シラン、ゼニルトリエトキンシラン、フェニルトリメト キシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメデルジ メトキンシラントジアチルジェトキジンラン「ジェチル ジメナキシシラン、ジェチルジェトキシシラントジフェ ニルジタトキシシラング・ジウェニルジェトキンシラン トリメテルモソメトキシシラン。小リメチルモノモトギ シジラン、小リエチルモクメトキシンラン、小リエチル モジェトキシンラン、トリフェニルモノメトキシシラン ン、キリウェニルモジェドキシシランである。これら は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。 【0 0 1 7】 (B) 成分 (第一1) 成分;上記一般式(2)において、当価の有

機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げ ることができる。一般式(2)で表される化合物の具体 例としては、1: 3, 5ートリメトキシー1: 3, 5ー トリメチルシクロトリシロキサン、1,3,5ートリエ トキシー1,3,5ートリメチルシクロトリシロキサー ン、は、3、5ートリメトキシーは、3、5十十リフェ ニルシクロトリシロキサン、1,3,5ートリエトキシ ー1、3、5ートリフェニルシクロトリシロキサン 1, 3, 5, 7ーテトラメトキシー1, 3, 5, 7ーテ、 トラメチルシクロテトラシロキサン、1、3、5、7-10 テトラエトキシー1、3、5、7ーテトラメチルシクロー テトラシロキサン、1,3,5,7-テトラーカープロ ポキシー1, 3, 5, 7ーテトラメチルシクロテトラシ ロキサン、1,3,5,7-テトラーiso-プロポキ シー1, 3, 5, 7ーテトラメチルシクロテトラシロキ サン、1、3、5、7ーテトラーカープトキシー1、 3, 5, 7ーテトラメチルシクロテトラシロキサン、 1, 3, 5, 7-7, 7-5, $8 \cdot 6 \cdot 7$ 5, 7ーテトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 53:7ーテトラー tertープトキシー1, 3, 5, 7-テトラメチルンクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7 テトラフェクキシー1, 3, 5, 7 一テト ラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テ トラストキシー1、3、5、7ーテトラビニルシクロテ トラショキサン・1、3、5、7ーテトラエトキシー 1, 3, 5, 7ーテトラピニルンクロテトラシロキサ ン、13:3, 5, 7ーテトラーュープロポキシー1, 3,5%7ーテトラビニルシクロテトラシロキサン、 1, 3, -5, 7ーテトラー:i s,oープロポキシー1, 1、3、5、7 ラトラーnーブトキシー1、3、5、 7ーテトラピールンクロテトラシロキサン。1、3、 5, 7-テトラーsecーブトキシー1, 3, 5, 7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7 ーテトラー tre x tープトキシー1, 3, 5, 7ーテト ラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テ トラフェノキシー1、3、5、7ーテトラビニルシクロ テトラシロキサン、1, 3, 5, スーテトラメトキシー 1, 3, 5, 7ーテトラフェニルンクロテトランロキサ ン、15 3。35 万 万十万十万字 歩キン 1 1 3 2 5 7 7 40 2 5 、 2 、 9 ーペンタフェニルシグロペンタシロチサン、 ーテトラフェニルンクロテトラシロキサン、1,3, 5、スーテトラーエープロポキシー 1、3、5、7ーテ トラフェニルンクロテトラシロキサン、1、8、6、7 ーテトラー i-s oープロポキシー1、3、5、7ーテト ラフェニルシクロテトラシロキサン、1、3、5、7-テトラーローブルキシー1、3、5、7ーテトラフェニ ルシクロテトラシロキサン、1、3、5、7ーテトラー secープトキシー1、3、5、7ーテトラフェニルシー クロテトランロキサン、1、3、5、7ーテトラー tree

ロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラフェノキ シー1, 3, 5, 7ーテトラフェニルシクロテトラシロ キサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメトキシー1, 1 3、5、7、9ーペンタメチルシクロペンタシロキサ ン、1、3、5、7、9ーペンタエトキシー1、3、 5, 7, 9ーペンタメチルシクロペンタンロキサン、 1, 3, 5, 7, 9-ペンターロープロポキシー1, 3, 5, 7, 9ーペンタメチルシクロペンタシロキサ ン、1、3、5、7、9ーペンターisoープロポキシ -1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロ キサン、1、3、5、7、9ーペンターカーブトキシー 1, 3, 5, 7, 9ーペンタメチルシクロペンタシロキ サン、1、3, 5, 7, 9ーペンターsecーブトキシ **-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロ** キサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンターtertープト キシー1,3,5,7,9ーペンタメチルシクロペンタ シロキサン、1,3,5,7,9-ペンタフェノキシー 1, 3, 5, 7, 9 ペンタメチルシクロペンタシロキ サン、1、3、5、7、9ーペンタメトキシー1、3、 5, 7, 9ーペンタビニルシクロペンタシロキサン 1, 3, 5, 7, 9ーペンタエトキシー1, 3, 5, 7, 9 ペンタビニルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンターnープロポキシー1, 3, 5, 7, 9ーペンタビニルシクロペンタシロキサン、 1; 3, 5, 7; 9-ペンターiso-プロポキシー: 1, 3, 5, 7, 9-ペンタビニルシクロペンタシロキ。 サン、1、3、5、7、9ーペンターローブトキシー、 1, 3, 5, 7, 9ーペンタビニルシクロペンタシロキ サン、1、3、5、7、9ーペンターsecーブトキン キサン、1、3、5、7、9ーペンターtertープト キシー1, 3, 5, 7, 9 ペンタビニルシクロペンタ シロキサン、1、3、5、7、9ーペンタフェノキシー 1, 3, 5, 7, 9ーペンタビニルシクロペンタシロキ サン、1、3、5、7、9ーペンタメトキシー1、3、 5, 7, 9ーペンタフェニルシクロペンタシロキサン、 1, 3, 5, 7, 9一ペンタエトキシー1, 3, 5, 7, 9ーペンタフェニルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7, 9ーペンターエープロポキシー1, 3, 1, 3, 5, 7, 9-ペンターis oープロポキシー 1、3、5、7、9~ペンタフェニルシクロペンタシロ。 キサン、1、3、5、7、9ーペンターローブトキシー 1, 3, 5, 7, 9ーペンタフェニルシクロペンタシロ キサン。1,3,5,7,9-ペンターsec-プトキ。 シー1;3,5,7,9ーペンタフェニルシクロペンタ シロキサン、1, 3, 5, 7, 9ーペンターtertー プトキシー1、3、5、7、9ーペンタフェニルシクロ ペンタシロキサン。1、3、5、7、9ーペンタフェン エモープトキシーエ、3、5、7ーテトラフェニルシク 50。キシー1、3、5、7、9ーペンタフェニルシクロペン

タシロキサン、1、3、5、7、9、11-ヘキサメト キシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロ ヘキサシロキサン、1、3、5、7、9、11-ヘキサ エトキシー1、3、5、7、9、1.1-ヘキサヌチルシ クロヘキサンロギサン、1、3、5、7、9、41-ヘ キサーカープロポキシー1, 3, 5, 7, 9, 11 キサメチルシクロペキサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ペキサーis o-プロポキシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシクロヘキサンロキサン、 1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサーカープトキシー 1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシグロヘキサ シロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサーse cープトキシー1:3,5,7,9,11-ヘキサメチ ルシクロヘキサシロキサン、1、3、5、7、9、11 - ~ + + - tett- 7 + + > - 1, 3, 5, 7, 9, 11-0キサメチルシクロヘキサシロキサン、1,3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェノキシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサメチルシグロヘキサシロキサン、 1, 3, 5, 7, 9, 11-ペキサメトキシー1, 3, - 5、7、9 デザゴー・ベキサビニルシクロベキサシロキサ。20% ドラフェノキシー(1)、3、5、7 デデデアメデルシクロ ン、1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサエトキシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ペキサビニルンクロペキサシロ キサン、1,3,5,7,9,11-ヘキサーカープロ ポキシー1, 3, 5, 7, 9, 11+ヘキサビニルシク ロヘキサンロギサン、1,13,5,7,9,11-ヘキ サーiso-プロポキシー1,3,5,7,9,11-ヘキサビニルシクロヘキサシロキサン、1,3,5, 7, 9, 11ーヘキサーロープトキンー1, 3, 5, 7、9、11年ペキサビニルシクロヘキサシロキサン。 1, 3, 5, 7, 9, 11-ペキサーsecープトキン **-1,3,5,7,9,11-ヘキサビニルシクロペキ** サジロキサン、1、3、5、7、9、11-ヘキサーt ert-71+2-1, 3, 5, 7, 9, 11-4+ ビニルンクロヘキサンロキサン、1,3,5,7,9, 11-0+79-2+2-1, 8, 5, 7, 9, 11-ヘキサビニルシクロヘキサシロキサン、1、3、5、 7, 9, 11 - 今年 サメルキシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェニルシクロペキサシロキサン、1、 3, 5, 7, 9, 11 - ヘキサエトキシー1, 3, 5, 7. 9: 11- ペキサフェニルングロペキサンロキサ 40-1:3, 5, 7. 9-ペンターカープロポキン-1. ン、1、3、5、7、9、11-ペキサーカープロポキ シー1, 3, 5, 7, 9, 11ーペキサフェニルシクロ ヘキサシロキサン、1、3、5、7、9、11-ペキサ 一iso-プロポキシー1、3、5、7、9、i1-へ キサフェニルシクロヘキサンロキサン、1,3,5, 7, 9, 11-ペキサーカープトキシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ペキサフェニルシクロペキサシロキサー ン、1、3、5、7、9、11-ヘキサーsecープド キシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェニルシケ

tert = 71+2-1, 3, 5, 7, 9, 11-9 ヘキザフェニルシクロペキサシロキサン、1,3,5, 7, 9, 11 1万~キカフェフキシー1、3, 5, 次、次 9, 11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサンなど を挙げることができる。

【0018】 これらのうち、好ましくは、1、3、5、 7ーテルラメルキシー1、3、5、7ーテルラメチルシ クロテトラシロキサン、1、3、5、7ーテトラエトキ シー1、3、5、7ーテトラメチルシクロテトラシロキ 10 サン、1 3, 5, 7ーテトラーュープロポキシー1, 3, 5, 7ーテトラメチルシクロテトラシロキサン 1, 3, 5, 7ーテトラー1 s oープロポキシー1, 3, 5, 7ーテトラメチルシクロテトラシロキサン、 1, 3, 5, 7ーテトラーカープトキシー1, 3, 5, 7ーテトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3, 5, 7ーテトラーsec-ブトキシー1, 3, 5, 7-テトラメテルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7 ーテトラー tertープトキシー1, 3, 5, 7ーテト: ラメチルシクロテトラシロキサン、1、3、5、7ーテ テトラシロキサン、1、3、5、パーテトラメトキシー 1, 3, 5, 7ーテトラフェニルシクロテトラシロキサ ン、1、3、5、7ーテトラエトキシー1、3、5、7 ーテトラフェニルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7ーテトラーロープロポキシー1, 3, 5, 7ーテ トラフェニルシクロテトラシロキサン、1、3、6、7 ーテトラーisoープロポキシー1,3,5,7ーテト ラフェニルシクロテトラシロキサン、1、3、5、7一 テトラーロープトキシー1、3、5、7ーテトラフェニ 30 ルシクロテトラシロキサンと1、8、5、7ーテトラー seicープトキシー1、3、5、7ーテトラフェニルシ クロテトラシロキサシ、1, 3, 5, 7-デトラーte. rtープトキシー1,3,5,7-テトラフェニルシク ロテトラシロキサン、1、8、5、7ーテトラフェンキ シー1, 3, 5, 7ーテトラフェニルシクロテトラシロ キサン、1、3、5、7、9ーペンタメトキシー1、 3, 5, 7, 9ーペンタメチルシクロペンタシロギザ ン、1、3、5、7、9ーペンタエトキシー1、3、 5、7、9~ペンタメチルンクロペンタンロキサン 3, 5, 7, 9ーペンクメチルシクロペンタシロキサ ン、1、3、5、7、9ーペンターis oープロポキシ -1、3、5、7、9 ペンタメチルジケロペンタシロ キサン、1、3、5、7、9ーペンターnープトキシー 1, 3, 5, 7, 9 ペングメチルシクロペンタシロギ サン、1, 3, 5, 7, 9ーペンターsecーブトキジ -1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロ キサン、1、3、5、7、9ーペンターtiertーブト キシー1、3、5、7、9ーペンダメチルシクロペンダ ロヘキサシロキサン、1、3、5、7、9、11ーヘキ、50、シロキサン、1、3、5、7、9ーペンタフェノキシ

1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキ サン、1, 3, 5, 7, 9, 11ートキサメトキシー 1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサフェニルシクロヘキ サシロキサン、1、3、5、7、9、11-ヘキサエト: キシー1:3: 5, 7, 9, 111 へきサフェニルシク ロヘキサンロキサン。1、3、5、7、9、11-ヘキ サーカープロポキシー1, 3, 5, 7, 9, 11ーヘキ サフェニルンクロヘキサシロキサン、1,3,5,7, 9, 11-ヘキサーiso-プロポキシー1, 3, 5, 7: 9: 11-ヘキサフェニルシクロヘキサシロキサッ ン、1:3,5,7,9,111-ヘキサーローブトキン - 45 名。5、7、9、111-トキサフェニルングロへ キサシロキサン、1, 3, 5, 7, 9, 11ーヘキサー sec-プトキシー1, 3, 5, 7, 9, 11-ヘキサ フェニルシクロヘキサシロキサン、1、3、5、7、 9, 11-^キ状-tert-ブトキシ-1, 3, 5, 7, 9, 1.1 - ヘキサフェニルシクロヘキサンロキサ ン、1、3、5、7、9、11、ヘキサフェノキシー 1, 3, 5, 7, 9, 11 - ヘキサフェニルシクロヘキ サシロキサンが挙げられる。。これらは、1種あるいは 20 2種以上を同時に使用してもよい。

【001.9】 (B-2) 成分: 上記一般式 (3) におい て、1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な 有機基を挙げることができる。一般式 (3) で表される ポリマーの具体例としては、例えば、ポリメチルメトキ シシロキサン、ポリメチルエトキシシロキサン、ポリメ チルー加ープロポキシシロキサン、ポリメチルーiso プロポキンシロキサン、ポリメチルーロープトキシシ ロキサシ、ポリメチルーs,e,cーブトキンシロキサン、 ポルメチルーteritーブトキンシロキサン、ポリメチ ルフェノキシシロキサン、ポリビニルメトキシシロキサ ン、ポリビニルエトキシシロキサン、ポリビニルーロー。 プロポキシシロキサン、ポリビニルーisoープロポキ シシロキサン・ポリビニルーローブトキシシロキサン。 ポリビニルーsecーブトキシシロキサン。ポリビニル ーtertーブトキシシロキサン、ポリピニルフェノキ シンロキサン、ポリフェニルメトキンシロキサン、ポリ フェニルエトキシシロキサン、ポリフェニルニュープロ ポキシシロキサン、ポリフェニルーiso-プロポキシ ポリスエニルーsecーブトキンシロキサン、ポリフェ ニルー、tertープトキンシロキサン、ポリフェニルフ エノキシシロモサン。ポリジメトキシシロキサン、ポリ ジェトキシンロキサン、ポリジーロープロポキシシロキ サン、ポリジーi s-oープロポキシンロキサン、ポリジ -n-ブトキンシロキサン、ポリジーsse.c-ブトキン シロキサン、ポリジーteritープトキンシロキサン。 ポリジフェノキシシロキサンなどを挙げることができ

【0.0.2.0】 これらのうち、好ましくは、ポリメチルメ 50...ン、テトラキス (アセチルア・ヒドナート) チタン、トリ

トキシシロキサン、ポリメチルエトキンシロキサン、ポ リメチルーロープロポキシシロキサン、ポリメチルーi soープロポキシシロキサン、ポリメチルーロープトキ シシロキサン、ポリメチルーsecーブトキシシロキサ ン、ポリメチルーtertーブトキシシロキサン、ポリ メチルフェノキシシロキサン、ポリジメトキシシロキサ ン、ポリジエトキシシロキサン、ポリジーロープロポキ シシロキサン、ポリジーisoープロポキシシロキサ ン、ポリジーnーブトキシシロキサン、ポリジーsec ープトキシシロキサン。ポリジーtertープトキシシ ロキサン、ポリジフェノキンシロキサンが挙げられる。 この際、一般式(3)の繰り返し単位を有するポリマー の分子量としては、ポリスチレン換算の重量平均分子量 で、300~200,000,好ましくは300~10 0,000である。これらは、1種あるいは2種以上を 同時に使用してもよい。

【0021】上記(A)成分ならびに(B)成分を加水 分解、縮合させる際に、R'O-, R'O-およびR' 〇一で表される基1モル当たり、0.25~3モルの水 を用いることが好ましく、0、3~2、5モルの水を加 えることが特に好ましい。添加する水の量が0、2.5~ 3 モルの範囲内の値であれば、 塗膜の均一性が低下する 恐れが無く、また、膜形成用組成物の保存安定性が低下 する恐れが少ないためである。

【0022】また、(A) 成分ならびに(B) 成分を加 水分解、縮合させる際には、触媒を使用してもよい。こ の際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、有 機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができ る。金属キレート化合物としては、例えば、トルエトキ ン・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリーロー プロポキシャモノ (アセチルアセトナート) チタン、ト リー・iープロポキン・モノ(アセチルアセトナート)チ タン、トリーnープトキシ・モノ(アセチルアセトナー ト) チタン、トリーsecーブトキシ・モッ。(アセチル アセトナート) チタン、トリー・ナープトキン・モノ(ア セチルアセトナート) チタン、ジェトキン・ビス (アセ チルアセトナート) チタン、ジーロープロポキシ・ピス (アセチルアセトナート) チタン、ジーニープロポキシ ・ビス(アセチルアセトナート)・チタン、ジーカーブト シロチサン。ポリフェニルニュージトキシシロモサン。、40。キシ・ビス・(アビテルアセトナニル)、チタン、ジーSe。 cーブトキン・ビス (アセチルアセトナート) チタン、 ジー tープトキン・ピス (アセチルアセトナート) チタ ン、モノエトボン・トリス(アセチルアセトナート)チ タン、モノーロープロポキシ・トリス (アセチルアセト ナート) チタン、モノー・iープロポキシ・トリス(アセ チルアセトナート) チタン、モノーカーブルキシ・トリ。 ス。(アセチルアセトナート)、チタン、モノーse.cーブ トキン・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モル - tープトキン・トリスー(アセチルアセトナート) チタ

エトキシ・モブ・(エチルアセトアセテート) チタン、トー リーカープロポキン・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリー i ープロポキン・モノ (エチルアセトア セテート) チタン、トリーカープトキン・モノ (エチル・ アセトアセテート チタン、トリーsecーフトキン・ モフ (エチルアセトアセテート) チタン、トリーモーブ トキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、ジェ トキン・ピス (エチルアセトアセテート) チタン、ジー nープロポキン・ビス (エチルアセトアセテート) チタ ン、ジャループロポキシ・ピス(エチルアセトアセテー 10 ロポキシ・ピス(エチルアセトアセテート)ジルコニウ ト) チタン、ジーnープトキシ・ビス (エチルアセトア セテート)デタシアジーsecープトキシ・セス(エチ ルアセドアセテートトチタン、ジーループトキシャセス (エチルアセトアセテート) チタシ、モノエトキシ・ト リス (エチルアセトアセテート) チタン、モノーカープ ロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン モンーニープロポキシ・トリス (エチルアセトアセテー ト) チタン、モノーカープトキン・トリス (エチルアセ トアセテート) チタン、モソーsecーブトキン・トリ ズ(コチルアセトアセテート)チタン。モンニ・ローブド。20~4、モンニューブトキン・トリス(エチルアセドアセテ キン・トリス(エチルアセトアセテート)チダン、テト ラキス (エチルアセトアセテート) チタン、モン (アセ チルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) チタン、ピス(アセチルアセトナート)ピス(エチルア セトアセテート)・チタン、トリス (アセチルアセトナー ト) モノ (エチルアセトアセテート) チタンなどのチター ンキレート化合物:トリエトキシ・モノ(アセチルアセ トナート)ジルコニウム、ホリーカープロポキン・モノジ (アセチルアセトチェト)ジルコニブム、キリーニープ ロポキン・モノ (アセチルアセトサート) ジルコニウ ム、トリーカープトキン・モン・(アセチルアセトナー) ト) ジルコニウム、トリーsecーブトキシ・モフ (ア セチルアセトサート) ジルコニウム、トリー・ープトキ シ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジェ トキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、 ジーロープロポキシ・ビス (アセチルアセトナード) ジ ルコニウム、ジー1ープロポキシ・ビス(アセチルアセ トナート) ジルロニウム、ジーカープトキシ・ビス(ア セチルアセトナート)ジルコニウム、ジーsecーブト キシ・ビス(アセチルアセトナード)シルコニウム、ジー40・ノール酸、リノレイン酸、サリテル酸、安息香酸、カー ー tープトキシ(ビス(アセチルアセトナート)シルコ ニウム、モノエトキシ・トリラ(アセチルアセトナー ト) ジルコニウム、モッーカープロポキシ・トリス (ア セチルアセトナート) ジルコニウム、モノーエープロポ キン・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム モノーローブトキン・ドリス (アセチルアセキナート) ジルコニウム、モノーsecーブトキン・トリス (アセ チルアセトナート) ジルコニウム、モジー・エープトキシ ・トリス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テト ラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、トリエ・50

トキン・モン (エチルアセトアセテート) ジルコニウ、 ム、トリーカープロポキシ・モノ(エチルアセトアセテ ート) ジルコニウム、トリー1ープロポキン・モノ (土 チルアセトアセテート) ジルコニウム、トリーカーブト キシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム トリーsecープトキシ・モノ(エチルアセトアセテー ト) ジルコニウム、トリー・ナーブトキシ・モン (エチル アセトアセテート) ジルコニウム。ジェトキシービス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジーロープ ム、ジー・エープロポキン・ビス(エチルアセトアセテー ト) ジルコニウム、ジーカープトキシ・ビス (エチルア セトアセテート) ジルコニウム、ジーsecーブトキシ ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジー tープトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコ ニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテー ト) ジルコニウム、モソーロープロポキシ・トリス(エ チルアセトアセテート) ジルコニウム、モソー1ープロ ポキン・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウ ート) ジルコニウム、モノーsecーブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノーモー ブトキン・トリス (エチルアゼトアセラード) ジルコニ ウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニ ウム、モグ (アセチルアセトナート) ドリス・(エチルア セトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセト ナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウ ム、トリズ(アセチルアセトナート)モル(エチルアセ トアセテート)ジルコニウムなどのジルコニウムキレー 30 ト化合物 トリス (アセチルアセトナート) アルミニウ ム、トリス(エチルアセトアセテール)アルミニウムな どのアルミニウムキレート化合物、などを挙げることが 元等等的一种都位置的影响的最高的是规模的

【0023】有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオ ン酸、プタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン 酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレ イン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、役・ 食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドシ酸、シキミ酸、 2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リ アミノ安息香酸、pートルエンスルホン酸、ペンゼンス ルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、キリクロロ 酢酸、トリフルオロ酢酸、半酸、マロン酸、メルボン 酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げ ることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝 酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。 【0024】有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピ ロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピロリ ン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタナ ールアミン、ジェタフールアミン、ジヌチルモノエタン

16

ルアミン、主ノメチルジェタノールアミン、主リエタ ノールアミン、ジアザビンクロオクラン、ジアザビンク。 ロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルア ンモニウムハイドロオキサイドなどを挙げることができ る。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナ **トリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化力。** ルシウムなどを挙げることができる。

[0025] これら触媒のうち、金属キレート化合物、 有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくはチタンキレ 一小化合物、有機酸を挙げることができる。これらは、 10 ンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコー 1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【002-6】上記触媒の使用量は、(A) 成分および (B) 成分の合計量100重量部に対して、通常、0.12 001~10重量部、好ましくは0.01~10重量部 の範囲である。在「主法が主席を決し、対しています。」

【0.027】本発明の膜形成用組成物は、(A)成分な らびに(B)成分の加水分解物および/または縮合物を 有機溶剤に溶解または分散してなる。本発明に使用する 有機溶剤としては、例えば、カーペンタン。ユーペンタ ン、カテクキサン・オーヘキサン・ローヘプタン・エー ヘプタン、2、2、4ートリメチルペンタン、カーオク タン、ユーオクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘ キサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒;ベンゼン、トルエ ン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、 メチルエチルベンゼン、カープロピルベンセン、ユープ ロピルベンセン、ジェチルベンゼン、ユーブチルベンゼ ン、トリエチルベンゼン、ジー・エプロピルベンセン、 nーアジルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香 族炭化水素系溶媒;メタソール、エタノール、ロープロ タノール、secーブタソール、tープタノール、nー。 ペンタノール、iーペンタソール、2ーメチルブタノー ル、secーペンタノール、tーペンタノール、3ーメー トキシブタノール、ローヘキサノール、2ーメチルペン クソール、secーヘキサノール、2ーエチルブタソー ル、s,e,e,ーヘプタノール、ヘプタノールー3、nーオ クタノール、2一エチルヘキサノール、s-erc・オクタ ノール。nーメニルアルコール、2、6ージメテルヘプ。 タノールー4、ローデカノール、sescーウンデシルア ルコール、トリメチルグニルアルコール。s.e.c.ーテト 40。 ラデンルアルコール、Secーヘプタデンルアルコー ル、フェノール、シクロペキサノール、メチルシクロへ、 キサノール、3、3、5ートリンテルンクローキサノー ル、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルピット ル、ジアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアル コール系溶媒;エチレングリュール、19・8ープロピレ ングリコール、1、3ープチレングリコール、ペンタン。 ジオールー2、4、2ーメチルペンタンジオールー2、 4、ヘキサンジオールー2、5、ヘプタンジオールー

レングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレン ングリコール。トリプロピレングリコール、グリセリン などの多価アルコール系容媒;アセトン、メチルエチル ケトン、メチルーロープロピルケトン、メチルーロープ チルケトン、ジエチルケトン。メチルー1ーブチルケト ン、メチルーローペンチルケトン、エチルーローブチル ケトン、メチルーローヘキシルケトン、ジーューブチルー ケトン、トリメチルノナッシンシクロヘキホノン。2-ヘキサノン、メチルンクロヘキサノン、2、4ーペンタ ル、アセトフェノン。フェンチョンなどのケトン系容。 媒、エチルエーテル、エープロピルエーテル、エーブチン ルエーテル、ローヘキシルエーテル、2ーエチルヘキシ ルエーテル、エチレンオキシド、1、2ープロピレンオ キンド、ジオキンラン、4ーメチルジオキソラン、ジオ キサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノ メチルボーテル、エチレングリコールモノエチルエーテ ル、エチレングリコールジエチルエーテル。エチレング リコールモノーカープチルエーテル。エチレングリコー 20 ルモノーカーヘキシルエーテルバエチレングリコールモ ノフェニルエーテル、エチレングリコールモノー2ーエ チルプチルエーテル。ゴチレングリコールジプチルエー テル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエ チレングリコールモンエチルエーテル。ジェチレングリ コールジェチルエーテル、ジェチレングリコールモノー nープチルエーテル、ジエチレングリコールジーni-ブ チルエーテル。ジエチレングリコールモノーローヘキシ ルエーテル、エトホントリグリコール、テトラエチレン グリコールジテローブチルエーテル、プロピレングリコ パンテルにユーブログソール。ローブタメデルデューブ:30。 ールモノメスルエニテルにプロビルングリコールモノエ チルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエー テル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプ ロピンングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレン グリコールモノエチルエーテル。トリプロピレングリコ ールモマメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2ーメ チルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒;ジェチ ルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、ケーブチョ ラクトン。ターバレロラクトン、酢酸カープロピル、酢 酸:一プロピル、酢酸ロープチル、酢酸:一ブチル、酢 酸seqープチル、酢酸nーペンチル、酢酸secーク ンチル、酢酸3ーメトキシブチル、酢酸メチルペンチ ル、酢酸2ーキチルプチル、酢酸2ーキチルヘキシル、 酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキンル、酢酸メチルシクロ ヘキシル、酢酸ローノニル、アセト酢酸メチル、アセト 酢酸エチル、酢酸エチレングリョールモノメチルエーテ ル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸 ジエチレングリコールギスメチルエーテル、酢酸ジエチ レングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレング。 リコールモノーロープチルエーテル、酢酸プロピレング 2を注意2一工デルペキサシジオールー1:38:ジエチ:50:リコールモノメチルエーテル。酢酸プロビレングリコー

ルモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノ プロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチ ルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエニ ーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテ ル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール。 プロピオン酸エチル、プロピオン酸カーブチル、プロピ オン酸1ーアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジーn ープチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸カープチル、 乳酸カーアミル、マロン酸ジエチル、ブタル酸ジメチ ル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒;Nーメチ 10°ことが好ましい。このような範囲で3°ジケトンを添加 ルホルムアミド、N, Nージメチルホルムアミド、N, Nージエチルホルムアミド、アセトアミド、Nーメチル アセトアミド、N、Nージメチルアセトアミド、Nーメ チルプロピオンアミド、Nーメチルピロリドンなどの含 窒素系溶媒,硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェ ン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、 スルホラン、1,3一プロパンスルトンなどの含硫黄系 溶媒などを挙げることができる。これらは1種あるいは 2種以上を混合して使用することができる。

剤を含有するが、(A)成分ならびに(B)成分を加水 分解および/または縮合する際に同様な溶剤を使用する。 ことができる。

【0029】 具体的には、(A) 成分ならびに(B) 成 分を溶解させた有機溶剤中に水を断続的あるいは連続的 に添加する。この際、触媒は、有機溶剤中に予め添加し ておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散 させておいてもよい。この際の反応温度としては、通 常、0~100℃、好ましくは15~80℃である。

【0030】また、膜形成用組成物を構成するにあた。 り、組成物中の沸点100℃以下のアルコールの含量。 が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好 ましい。沸点100℃以下のアルコールは、上記(A) 成分ならびに (B) 成分の加水分解および/またはその 縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以 下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留などによ り除去することが好ましい。

【0031】本発明の膜形成用組成物中における(A) 成分と (B) 成分の使用割合は、 (A) 成分 (完全加水 分解縮合物換算》100重量部に対して、(B) 成分が 40 1~80重量部、より好ましくは1~60重量部であ る。(B) 成分の使用割合が 1~80 重量部であるとク ラック耐性および組成物の保存安定性がより良好となっ る。なお、本発明において完全加水分解縮合物とは、化 合物(1)中のOR、で表される基が100%加氷分解 して〇日基となり、完全に縮合したものを示す。一

[0032] 本発明の膜形成用組成物は、さらに下記の ような成分を添加してもよい。

[0.033] 8一ジケトン

βージケトンとしては、アセチルアセトン、2、4ーペ 50 Q (A) 成分ならびに (B) 成分と、必要量の有機溶剤

キサンジオン、2、4ーペプタンジオン、3、5ーペプ タンジオン、2、4ーオクタンジオン、3、5年オクタ ンジオン、2, 4ーノナンジオン、3, 5ーノナンジオ ン(5-メチルー2,4-ヘキサンジオン、2,2,1 6、6 テトラメチルー3、5 - ヘプタンジオン、社、 1 13 5, 5, 5 - ヘキサフルオロー2 4 - ヘプタ ンジオンなどの1種または2種以上である。本発明にお いて、 膜形成用組成物中の βージケトン含有量は、 全容 剤の1~50重量%、好ましくは3~30重量%とする すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、膜形成 用組成物の塗膜均一性などの特性が低下するおそれが少 是Vin 直接(2012年,加速通過時間的經濟學的。

【0034】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロンド 状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活 性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカと は、例えば、高純度の無永ケイ酸を上記親永性有機溶媒 に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30元 10028] 本発明の膜形成用組成物は、上記の有機溶 20 μ、好ましくは10~20 血、固形分濃度が10~4 0重量%程度のものである。このような、コロイド状シ リカとしては、例えば、日産化学工業 (株) 製、メタノ ールシリカソルおよびインプロペノールシリカゾル・触 媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロ イド状アルミナとしては、目産化学工業 (株) 製のアル ミナゾル520、同100、同200、川研ファインケ ミカル (株) 製のアルミナクリアーブル、アルミナゾル 1.0% 同182などが挙げられる。 有機ポリマーとして は、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化 30 合物、捕鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合・ 体、(メタ)アクリレート化合物、芳香族ビニル化合 物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリ アリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキ サジアゾール、フッ素系重合体などを挙げることができ る。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性 剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両 性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコーン系 界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含 フッ素界面活性剤などを挙げることができる。

【0035】膜形成用組成物の調製方法

本発明の膜形成用組成物を調製するに際しては、上記の ように、溶媒中、(A)成分ならびに(B)成分を混合 して、水を連続的または断続的に添加して、加氷分解 し、縮合すればまく、特に限定されない。しかしなが ら、上記金属キレート化合物とβージケトン類を使用す る場合には、組成物を調製後、最後にヨージゲドンを添 加する方法が採用される。

【0036】本発明の組成物の調製法の具体例として は、下記0~6の方法などを挙げることができる。

および金属キレート化合物らなる混合物に、所定量の水 を加えて加水分解・縮合反応を行ったのち、得られる組 成物にβージケトンを添加し、反応液中の低沸点アルコー 一ル成分を除去する方法。

② (A) 成分および (B) 成分と、必要量の有機溶剤お よび触媒からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分 解・縮合反応を行ったのち、反応液中の低沸点アルコー ル成分を除去する方法。

3 (A) 成分および (B) 成分と、必要量の有機溶剤お に添加して、加水分解、縮合反応を行なったのち、得ら れる組成物に、Bージケトンを添加し、反応液中の低沸 点アルコール成分を除去する方法。

② (A) 成分および (B) 成分と、必要量の有機溶剤お よび触媒からなる混合物に、水を連続的あるいは断続的 に添加して、加水分解、縮合反応を行なったのち、反応 液中の低沸点アルコール成分を除去する方法。

(5) (A) 成分および (B) 成分をそれぞれ別の反応容器。 中で、有機溶剤および触媒の存在下、所定量の水を加え て加水分解・縮合反応を行ったのち、反応液中の低沸点 20、 アルコール成分を除去し、それぞれの加水分解・縮合物。 を混合する方法。

⑥ (A) 成分および (B) 成分をそれぞれ別の反応容器 中で、有機溶剤および触媒の存在下、所定量の水を加え て加水分解・縮合反応を行ったのち、得られる組成物。 に、38-ジケトンを添加し、反応液中の低沸点アルコー ル成分を除去し、それぞれの加水分解・縮合物を混合す

[60:0 3-7] このようにして得られる本発明の組成物の 全固形分濃度は、好ましくは、2~3:0重量%であり、 使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃 度が2~3.0重量%であると、金膜の膜厚が適当な範囲 となり、保存安定性もより優れるものである。また、こと のようにして得られる組成物中の全ポリオルガノシラン 成分((A)成分ならびに(B)成分の加水分解物およ び/または縮合物]の重量平均分子量は、通常、1、0 00~120,000、好ましくは1,200~10 0,000程度である。

【0.038】このようにして得られる本発明の組成物。 を、シノリコンウエノン、SiO、ウエハ、SiNウエハな、40。 どの基材に塗布する際には、スピシコート、浸漬法、中、 ールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられ

【0039】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗 りで厚さ0.05~1.5 µ m程度、2回塗りでは厚さ 0.1~3μm程度の塗膜を形成することができる。そ の後、常温で乾燥するか、あるいは80~600℃程度 の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥するこ とにより、ガラス質または巨大高分子の絶縁膜を形成す ることができる。この際の加熱方法としては、ホットプ 50 〇:有機基の吸収強度の変化が4.0%未満

レート、オーブレ、ファーネスなどを使用することが出 来、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴ ン雰囲気、真空下、酸素濃度をロントロールした減圧下 などで行うことができる。

. 20 -

【0.040】 このようにして得られる層間絶縁膜は、絶 縁性に優れ、釜布膜の均一性、誘電率特性、釜膜の耐力に ラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LST システムLシ、DRAM、SDRAM、RDRAM。D ーRDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素。 よび触媒からなる混合物に、水を連続的あるいは断続的。10. 子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶 縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途 に有用である。 以下,一个字框架 按照 46

[0 0 4 1]

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体 的に説明する。なお、実施例および比較例中の部および %は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%で、 あることを示している。また、実施例中における膜形成 用組成物の評価は、次のようにして測定したものであ

【0.042】重量平均分子量 (Mw)

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ 一(GPC)法により測定した。

試料:テトラヒドロフランを溶媒として使用し、加水分 解縮合物1gを、100ccのテトラモドロフランに溶。 解して調製した。マンスマインのでは、マスールでです。

標準ポリスチレン:米国プレッシャーケミカル社製の標 準ポリスチレンを使用した。

装置:米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマ トグラム (モデル150-C、ALC/GPC)

30. カラム: 昭和電工 (株) 製のSHODEX A - 810 M (長さ5.0.6m) レモニュニニニ (m 3.5.0 きょうきょ 測定温度:4.0℃;;;; 流速:htc:c/分

【0.0.4-3】酸素プラズマアッシング耐性

8インチンリコンヴェットに、スピンコート法を用いて 組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分。 間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに380℃の 真空オーブン中で6.0分基板を焼成した。得られた塗膜 における有機基の吸収強度を、フーリエ変換型赤外分光。 光度計(日子一江尺)。(日本電子、(株) 製、JIR-5 500) を用いて測定した。次いで30シレル型酸素プラ ズマアッシング装置を用い、この金膜に対して、1 t-6rat、800W。500Sccmの条件で、20分間、 酸素プラズマ処理を行った。次いで、酸素プラズマ処理。 後の塗膜における有機基の1,270cm 付近のSi に結合したメチル基の変角振動の強度を、上記FT-I Rを用いて測定した。このようにして測定した強度の変 化から、以下の基準で、酸素プラズマアッシング性を評 価した。

"我也""我选择

△:有機基の吸収強度の変化が40%以上60%未満 ×:有機基の吸収強度の変化が60%以上

【0044】耐クラック性となっている。

8インチンリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて 組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分 間、2000℃で5分間基板を乾燥し、さらに3.80℃の 真空オーブン中で6.0分基板を焼成した。得られた塗膜 の外観を3.5万ルグスの表面観察用ラシブで観察し、下 記基準定評価化准。

×1.金膜表面にクラックが認められる。

【0045】 該電率

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて 組成物試料を塗布し、ホットプレート上で80℃で5分 間、200℃で5分間基板を乾燥し、さらに380℃の 真空オープン中で60分基板を焼成した。得られた基板 上にアルミニウムを素着し、誘電率評価用基板を作製し た。誘電率は、横川・ヒューレットペッカード(株)製 のHP16451B電極およびHP4284Aプレシジ ョンLCRメーター用いて、11.0 化行法における容量値 から算出した。 化合作 电磁声电流电路磁道层

【0046】合成例1

1, 3, 5, 7ーテトラエトキシー1, 3, 5, 7ーテ トラメチルシクロテトラシロキサン26.0gをプロピ レングリコールモノメチルエーテル170gに溶解させ。 たのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を6 0℃に安定させた。次に、マレイン酸4、4gを溶解さ せたイオン交換水649とメチルトリメトキシシラン1 35. 7gと同時に1時間かけて溶液に添加した。その 後、60℃で3時間反応させたのち、反応液を室温まで 30 冷却した。この反応液にプロピレングリコールモンメチ ルエーテル215g添加し、50℃で反応液からメタン ールおよびエタノールを含む溶液を215gエバポレー ションで除去し、反応液 (A-1) を得た。このように して得られた加水分解縮合物の重量平均分子量は、3。 600であった。

[0.047] 合成例2

メチルトリメトキンシラン305 4gとポリスチレン 換算重量平均分子量約2,000のポリジェトキンシロ・ ーテル143gに溶解させたのち、スリーワンモーター で攪拌させ、溶液温度を6.0℃に安定させた。次に、マ ロン酸4:4gを溶解させたイオン交換水70gを1時 間かけて溶液に添加した。その後、60℃で2時間反応

AND THE RESERVE OF THE PARTY **加州公司,19**45年出出金额。至于初

生物机多型的压制的强制。由1965

させたのち、反応液を室温まで冷却した。この反応液に プロピレングリロールモンプロピルエーテル482 2条条 加し、50℃で反応液からメダンドルとエタノールを含む む溶液を482gエバポレーションで除去し、反応液 (A-2) を得た。このようにして得られた加水分解縮 合物の重量平均分子量は、5、400であった。 1004816成例3%。

メチルトリメトキシシラン305。4gとポリスチレン。 換算重量平均分子量約2,000のポリジエトキシンロ 〇、金膜表面にクラックが認められない。 10 キザン6、4gとジネンプロポキンチタンピスロチルア セチルアセテート1、1gをプロピレングリコールモン プロピルエーテル143gに溶解させたのち、「スリーワー ンモーターで攪拌させ、溶液温度を6.0°Cに安定させ た。次に、イオン交換水70gを1時間かけて溶液に添り 加した。その後、60℃で2時間反応させたのち、反応 液を室温まで冷却した。この反応液にプロピレングリラー ールモノプロピルエーテル482g添加し、50°Cで反 応液からメダノールとエグノールを含む溶液を482g エバポレーションで除去し、反応液(A-3)を得た。 このようにして得られた加氷分解縮合物の重量平均分子 量は、5,100であった。

【0049】合成例4

合成例3において、ポリスチレン換算重量平均分子量約 2.000のポリジエトキシシロキサンを添加しなかっ たこと以外は、合成例3と同様にして、反応液 (B-1) を得た。このようにして得られた加水分解縮合物の 重量平均分子量は、3、500であった。

【0050】実施例1

合成例1で得られた反応液(A-1)を0.2μm孔径 のデスロン製フィルターでる過を行い、スピンコー作法 でシリコンヴェベ上に塗布した。綿られた塗膜の酸素ブ ラズマアッシング耐性を評価したところ、有機基の吸収・ 強度の変化は22%と良好であった。 塗膜の膜厚を変え てクラックの発生しない最大膜厚を評価したところ、 1, 750 nmと優れたクラック耐性を示した。また、 **塗膜の誘電率を評価したところ。2.68と非常に低い** 誘電率を示した。 アンドン、これ 2000年 12 インティン

【0051】実施例2~3

合成例2および3で得られた反応液(A-2)および キサン6: 4gをプロビレングリコールモノプロビルエ 40 (A-3)を使用した以外は、実施例1と同様に釜膜を 評価した。評価結果を表すに示す。 【0052】

學師大學學學學學學學學學學學學學學學學學學學學學學學學學學學學學學學學學 A USB CONSTRUCTION OF BESTER

		——— 反応被 	 酸素プラズマ アッシング耐性		 クラック 限界膜厚	
7	 実施例1	 (A-1)	 O (22)	 · · · ⊙	1	 2.68
	実施例 2 	(A-2) ———	l O (19) 	I O	1,800 	2.75
1				l ————		

【0053】比較例1

合成例4で得られた反応液(B-1)を使用した以外 は、実施例1と同様に塗膜の評価を行った。塗膜の誘電 率は2.63と良好であったが、酸素プラズマアッシン グ耐性は43%、得られた塗膜のクラック限界膜厚は9 50 nmと劣るものであった。

[0.054]

*【発明の効果】本発明によれば、特定のアルコキシシラ ンの加水分解物および/またはその縮合物を含有させる ことにより、途膜の酸素プラズマアッシング耐性、クラ ック耐性、誘電率特性などのバランスに優れた膜形成用 組成物 (層間絶縁膜用材料) を提供することが可能であ

東京都中央区築地二丁目11番24号

エスアール株式会社内

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

Fターム(参考) 4J038 DL051 DL052 JC32 NA11

NA12 NA17 NA21

5F033 QQ74 RR25 SS22 WW04 XX17

XX24:

5F058 AA02 AA10 AC03 AC06 AD01

ADO5 AFO4 AGO1 AGO4 AHO1